

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-155308

(43)Date of publication of application : 18.06.1996

(51)Int.Cl.

B01J 35/02

B01J 21/06

C02F 1/30

C02F 1/32

(21)Application number : 06-300466

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 05.12.1994

(72)Inventor : TAKAGI SADANOBU

(54) METHOD FOR FIXING PHOTOOXIDATION CATALYST AND TREATMENT OF WASTE WATER USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a simple and stable fixed photooxidation catalyst by insolubilizing water glass through neutralizing it with acid and forming a thin film(s) which consists of a photooxidation catalyst and silica on the surface and/or inside of an inorganic material.

CONSTITUTION: This method comprises: mixing and/or dispersing a photooxidation catalyst with and/or in water glass; thereafter, coating and/or impregnating the surface and/or inside of an inorganic material with the resulting mixture and/or dispersion; then, drying the resulting material; neutralizing the dried material with acid to insolubilize water glass; and thereby, forming a thin film(s) which consists of the photooxidation catalyst and silica on the surface and/or inside of the inorganic material. Examples of semiconductor materials usable as the photooxidation catalyst are transition metal compounds and more specifically, metal oxide, etc., such as titanium dioxide. By using the fixed photooxidation catalyst thus obtained, waste water contg. organic matter is subjected to oxidative decomposition through irradiating it with ultraviolet and/or visible rays. Accordingly, the objective simple and stable fixed photooxidation catalyst can be obtained through utilizing inexpensive water glass and the oxidative decomposition treatment of waste water is efficiently performed by using this catalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-155308

(43) 公開日 平成8年(1996)6月18日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 35/02	J			
21/06	M			
C 0 2 F 1/30	Z A B			
1/32	Z A B			

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-300466

(22) 出願日 平成6年(1994)12月5日

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社
兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 高木 慎 事

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(54) 【発明の名称】 光酸化触媒の固定化方法及びこれを用いた廃水処理方法

(57) 【要約】

【構成】光酸化触媒を水ガラスと混合及び／又は分散後、これを無機質素材表面及び／又は塗布・内部に含浸させて乾燥した後に酸で中和して水ガラスを不溶化させることにより、無機質素材表面及び／又は内部に光酸化触媒とシリカからなる薄膜を形成せしめてなる光酸化触媒の固定化方法、さらに光酸化触媒の存在下で紫外線及び／又は可視光線を照射して有機物を含有する廃水を酸化分解する処理方法において、光酸化触媒を水ガラスと混合及び／又は分散後、これを無機質素材表面及び／又は塗布・内部に含浸させて乾燥した後に酸で中和して水ガラスを不溶化させることにより、無機質素材表面及び／又は内部に光酸化触媒とシリカからなる薄膜を形成せしめてなる固定化光酸化触媒を用いてなる廃水処理方法。

【効果】本発明によれば、安価な水ガラスを利用して簡単に安定な固定化光酸化触媒が得られ、これを用いることにより、効率よく酸化分解処理を行うことができ、かつ従来方法の如き光触媒の分離・回収工程が不要となるので、廃水を安価で分解処理することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】光酸化触媒を水ガラスと混合及び／又は分散後、これを無機質素材表面及び／又は内部に塗布・含浸させて乾燥した後に酸で中和して水ガラスを不溶化させることにより、無機質素材表面及び／又は内部に光酸化触媒とシリカからなる薄膜を形成せしめることを特徴とする光酸化触媒の固定化方法。

【請求項 2】光酸化触媒の存在下で紫外線及び／又は可視光線を照射して有機物を含有する廃水を酸化分解する処理方法において、光酸化触媒を水ガラスと混合及び／又は分散後、これを無機質素材表面及び／又は内部に塗布・含浸させて乾燥した後に酸で中和して水ガラスを不溶化させることにより、無機質素材表面及び／又は内部に光酸化触媒とシリカからなる薄膜を形成せしめてなる固定化光酸化触媒を用いることを特徴とする廃水処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光酸化触媒の固定化方法に関し、さらに該固定化光酸化触媒を用いて化学工業、高分子化学工業、食品工業等から排出される廃水を光酸化分解処理する方法に関する。

【0002】

【従来技術】二酸化チタン、酸化亜鉛、三酸化タングステン等の半導体物質に紫外線や波長の短い可視光線を照射すると、半導体の価電子体の電子が励起され伝導帯に上がり自由電子と正孔を生じるが、この正孔は半導体に吸着した水のOH⁻イオンに捕捉されて酸化力の非常に強いOH・ラジカルを生じる。従来、この現象を利用した廃水等の光酸化分解処理法が知られており、例えば、特開昭 63-54992 号公報では廃水中に光酸化触媒を懸濁せしめて光照射し酸化分解処理を行なう方法が提案され、廃水中の難分解有機物の分解などが検討されている。しかしながら、かかる光酸化分解法は、処理終了後、光酸化触媒を分離・回収する工程が必要であり、廃水処理コストが高いという問題があった。

【0003】また従来の光酸化分解法は、分解率が低かったり、十分な分解処理を行なうためには長時間紫外線及び／又は可視光線を照射する必要があるなど、処理効率の上では必ずしも十分と言えない部分があり、処理効率の向上が望まれていた。

【0004】これらの点を改善するために光酸化触媒を固定化する方法も提案されており、例えば、二酸化チタン前駆体としての有機チタン化合物を用いてゾル・ゲル転移によりガラス表面等に触媒薄膜を形成する方法などがあるが、かかる方法では高温加熱が必要であり、またバインダーに相当する成分が無い場合素材への付着力が低く、さらに高価な原料を使用するなどの問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、光酸化触媒を固定化することにより分離・回収の手間をなくし、さらに光酸化分解処理の効率を向上させ、簡単且つ安価な廃水処理方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、安価な水ガラスを利用した光酸化触媒の簡単で安定な固定化法を見出し、さらに得られた固定化光酸化触媒を用いることにより非常に効率的に廃水の酸化分解処理が可能であることを見出し本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、光酸化触媒を水ガラスと混合及び／又は分散後、これを無機質素材表面及び／又は塗布・内部に含浸させて乾燥した後に酸で中和して水ガラスを不溶化させることにより、無機質素材表面及び／又は内部に光酸化触媒とシリカからなる薄膜を形成せしめることを特徴とする光酸化触媒の固定化方法、さらに光酸化触媒の存在下で紫外線及び／又は可視光線を照射して有機物を含有する廃水を酸化分解する処理方法において、光酸化触媒を水ガラスと混合及び／又は分散後、これを無機質素材表面及び／又は塗布・内部に含浸させて乾燥した後に酸で中和して水ガラスを不溶化させることにより、無機質素材表面及び／又は内部に光酸化触媒とシリカからなる薄膜を形成せしめてなる固定化光酸化触媒を用いることを特徴とする廃水処理方法に関する。

【0008】本発明において光酸化触媒に用いられる半導体物質としては、遷移金属化合物が挙げられるが、具体的には二酸化チタン、酸化亜鉛、三酸化タングステン等の金属酸化物；硫化カドミウム、硫化亜鉛等の金属硫化物；セレン化カドミウム、セレン化ゲルマニウム等の金属セレン；リン化ゲルマニウム等の金属リンなどが例示でき、これらは 1 種又は 2 種以上の混合物として使用できる。さらにこれら以外の光触媒を用いても何ら差支えない。

【0009】本発明においては、上記光酸化触媒を水ガラス（ケイ酸をアルカリで熔融し水溶液としたもの）と混合及び／又は分散し水を加えて適度の粘度に希釈した後、無機質素材表面に塗付、含浸する。該無機質素材が多孔質である場合には内部まで含浸させることが、廃水との接触面積が拡大し光酸化触媒をより安定に保持できるので好ましい。しかしある限度以上孔深部にまで固定化しても、廃水との接触率は向上しないので無意味である。この限度については多孔質素材の光線透過率、空孔の大きさにもよるので各素材によって適宜考慮することが望ましい。

【0010】無機質素材としては、特に制限なく従来公知の無機質素材が使用でき、例えばガラス、シリカサンド、シラスバルーン、ゼオライト、各種セラミックなどが挙げられる。これらの素材は板状、繊維状、棒状、管

状、球状など種々の形状で使うことができる。塗膜、プラスチック、紙、木材、その他の有機質素材はそれ自体酸化分解の対象物となるため不適当である。

【0011】水ガラスに対する光酸化触媒の配合量は、無機質素材表面及び／又は内部に光酸化触媒とシリカからなる薄膜を形成せしめたときにシリカが光酸化触媒を膜中に保持するに足る量であれば特に制限はないが、通常0.1～50重量%、好ましくは1～20重量%が適当である。0.1重量%未満では処理効率が低くなり、一方50重量%を越えるとバインダーとしてのシリカが不足し安定な薄膜の形成が困難となるので望ましくない。

【0012】本発明においては、光酸化触媒と水ガラスの混合／分散液を無機質素材に塗布、含浸後、一旦室温又は加熱条件下で乾燥した後、該素材に無機酸水溶液を塗布又は該素材を無機酸水溶液に浸漬して中和することにより、水ガラスを不溶化し、これを更に水洗、乾燥して光酸化触媒とシリカからなる薄膜を形成することができる。かかる薄膜層の厚さは1～100μm程度である。以上の操作は1回でもよいが、2回以上繰り返すと薄膜多層コーティングを無機質素材上に形成でき、薄膜層の付着強度、処理効率向上の点でより効果的である。

【0013】さらに本発明は、上記で得られた無機質素材に固定化した光酸化触媒を用いて紫外線及び／又は可視光線を照射して有機物を含有する廃水を酸化分解するものである。

【0014】上記で得られた固定化光酸化触媒を用いて廃水処理を行なう場合、該固定化光酸化触媒の使用量は、含有される光酸化触媒量に換算した量で光照射部分に存在する廃水量に対して0.001～10重量%、好ましくは0.005～3重量%の範囲内とするのが適当である。

【0015】照射する光は、使用する半導体物質を励起する波長（可視及び／又は紫外）を含むものであれば使用でき、具体的には高圧水銀灯、キセノンランプ、殺菌灯、ハロゲンランプ、太陽光などがある。光照射時間は廃水中の有機物の濃度、照射光の強さなどによって適宜選択できる。

【0016】上記固定化光酸化触媒を用いた処理方法としては、処理効率を上げる点から、固定化光酸化触媒への光照射面積を大きくするような方法を採用することが好適であり、具体的には、例えば、繊維状、棒状、細管状等の固定化光酸化触媒をガラス容器に充填し容器内に廃水を注入して容器周囲や容器内部に光源を設置・光照射する方法、板状の固定化光酸化触媒を単層又は多層の円筒状に容器内に配置し・下から光照射する方法、光ファイバー表面に光酸化触媒を固定化し光ファイバー内部から光照射する方法、さらに軽量の無機質素材に光酸化触媒を固定化した場合には該固定化光酸化触媒を攪拌又は曝気等により廃水を流動させた流動床に光照射する

方法などが挙げられる。

【0017】

【発明の効果】本発明によれば、安価な水ガラスを利用して簡単に安定な固定化光酸化触媒が得られ、これを用いることにより、効率よく酸化分解処理を行うことができ、かつ従来方法の如き光触媒の分離・回収工程が不要となるので、廃水を安価で分解処理することができる。

【0018】

【実施例】以下、実施例及び比較例に基づいて更に詳細に説明する。例中、「部」及び「%」は「重量部」及び「重量%」を示す。

【0019】固定化光酸化触媒の作成

実施例1

二酸化チタンJ A-1（テイカ社製、アナターゼ型、表面処理無し）5部を水ガラス（和光純薬社製一級、SiO₂ 35～38%、Na₂O 17～19%）45部に配合し攪拌混合して、二酸化チタンを良く分散した後、上水50部を加えて希釈した。この混合液を清浄なガラス板（2.6×7.6cm）にスプレー塗装し、130℃で15分間乾燥した。次いで該ガラス板を30%塩酸水溶液に浸漬して中和し、これを水洗後130℃で15分間乾燥した。以上の操作を5回繰り返し、厚さ5μmの光酸化触媒／シリカ薄膜を形成してなる固定化光酸化触媒Aを得た。

【0020】実施例2

実施例1において、ガラス板のかわりにガラス繊維ろ紙（東洋濾紙社製GA-100、70mmφ）を用いて、さらにスプレー塗装のかわりに刷毛塗りで表面及び繊維間空隙まで分散液が含浸するように塗布する以外は実施例1と同様にして固定化光酸化触媒Bを作成した。固定化前後のガラス繊維ろ紙重量、水ガラス中のアルカリ分濃度、二酸化チタン配合量から、ガラス繊維ろ紙の表面及び内部空隙には約0.22gの二酸化チタンが固定化されたと推定される。

【0021】廃水処理試験

実施例3

有機物としてネオペンチルグリコールC（CH₃）₂（CH₂OH）₂を含む廃水（重クロム酸カリウム法で測定したCOD_{CR}=121ppm）100mlをバイレックスガラス製円筒状容器（直径40mm×高さ120mm）に入れ、ベリスタポンプにより循環させた。この中に上記で作成した固定化光酸化触媒Bを1枚（二酸化チタン量約0.22g）を2～3mmの短冊状に切って入れ、容器側面より長さ40cmの15W殺菌灯2本により紫外線を照射し光分解を行なった。

【0022】照射時間2時間、4時間、8時間後にそれぞれ容器より廃水を一部採取しCOD_{CR}を測定した。それぞれCOD_{CR}が64ppm（処理率47%）、30ppm（処理率75%）、6ppm（処理率93%）であった。またガスクロマトグラフによりネオペンチルグリ

コール量を測定したところ、照射 2 時間後で既に初期量の 90% が消失し、4 時間後には検出されなかった。更に各照射時間後の容器内の廃液の濁度を、HACH 社製直読式水質分析器 DR-3000 で測定したところ、いずれも実質的に 0 であり、二酸化チタンの遊離はみられなかった。

【0023】実施例 4

有機物としてホルムアルデヒドを含む廃水 ($\text{COD}_{\text{CR}} = 102 \text{ ppm}$) 100 ml をバイレックスガラス製ピーカーに入れ、次いで上記で作成した固定化光酸化触媒 A を 4 枚 (総二酸化チタン量約 0.06 g) をピーカーの周辺に沿って並べ、ピーカー中央部をマグネチックスターラーで攪拌した。ピーカー側面より 500 W キセノンランプにより紫外線を照射し光分解を行なった。

【0024】照射時間 2 時間、4 時間、8 時間後にそれぞれピーカーより廃水を一部採取し COD_{CR} を測定した。それぞれ COD_{CR} が 73 ppm (処理率 28%)、51 ppm (処理率 50%)、38 ppm (処理率 63%) であった。またガスクロマトグラフによりホルムアルデヒド量を測定したところ、照射 2 時間後で初期量の 20

35%、4 時間後では 15% 以下であった。更に実施例 3 と同様に濁度を測定したところ、いずれも実質的に 0 であり二酸化チタンの遊離はみられなかった。

【0025】比較例 1

実施例 3 において、固定化光酸化触媒 B のかわりに粉末状の二酸化チタン JA-1 を 0.22 g を加えマグネチックスターラーで攪拌する以外は実施例 3 と同様の処理を行なった。照射時間 2 時間、4 時間、8 時間後にそれぞれ容器より廃水を一部採取し、これを 14000 rpm \times 15 分間で遠心分離後、さらにフィルター (0.2 μ) 濾過を行ない、上澄液を用いて COD_{CR} を測定した。かかる上澄液はいずれも白濁しており、遠心分離・フィルター (0.2 μ) 濾過では完全に濁りを取り除くことはできなかった。それぞれの COD_{CR} は 95 ppm (処理率 22%)、60 ppm (処理率 50%)、15 ppm (処理率 88%) であった。実施例 3 の処理能力に比べてわずかに劣っており、これより同じ二酸化チタン量に対して紫外光が有効に利用されなかったと推定される。